

Searching PAJ

1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-222724

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl. G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 08-052637

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 16.02.1996

(72)Inventor : TANABE TAKAYOSHI
SAKURAI AKIHIKO
NATSUME NORIHIRO
TSUJI AKIRA

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn, almost independent of stationary waves, excellent in focus latitude and useful as a chemical amplification type resist excellent in balance of characteristics including sensitivity, resolution, pattern shape and process latitude.

SOLUTION: This resin compsn. contains a polymer having functional groups each selected from among substituents separately having an acid-degradable acetal group, an acid-degradable ketal group and an acid-degradable t-butyl group, a radiation sensitive acid generating agent and a compd. having a functional group selected from among a phenolic hydroxyl group, an alcoholic hydroxyl group and an ethylene oxide chain and having a mol.wt. of $\leq 1,000$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3692595

[Date of registration] 01.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-222724

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-52637

(22) 出願日 平成8年(1996)2月16日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 桜井 明彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 尾目 紀浩

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 定在波の影響が少なく、フォーカス許容性に優れ、且つ感度、解像度、パターン形状、プロセス許容性等を含めた特性バランスに優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 組成物は、(A) 酸により分解しうるアセタール基、酸により分解しうるクタール基および酸により分解しうるエーテル基をもつ置換基の群から選ばれる官能基を有する重合体、(B) 感放射線性酸発生剤並びに、(C) フェノール性水酸基、アルコール性水酸基およびエチレンオキサイド鎖の群から選ばれる官能基を有する分子量1,000以下の化合物を含有する。

特開平 9 - 2 2 2 7 2 4

2

「従来の技術」集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度をを得るために、リソグラフィにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅 $0.5\mu\text{m}$ 以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィ・プロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来の可視光線（波長 $700\sim400\text{nm}$ ）や近紫外線（波長 $400\sim300\text{nm}$ ）を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長（波長 300nm 以下）の放射線を用いるリソグラフィ・プロセスが提案されている。このような短波長の放射線を用いるリソグラフィ・プロセスとしては、KrFエキシマレーザ（波長 248nm ）、ArFエキシマレーザ（波長 193nm ）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、このような短波長の放射線に対応する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（IBM）社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。化学増幅型レジストは、それに含有される感光放射線性酸発生剤への放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学反応（例えば極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等）を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。従来、このような化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を、 β -ブタジエン基や1-ブトキシカルボニル基で保護した樹脂（例えば特公平2-7660号

公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をアセタール基で保護した樹脂(例えば特開平2-161436号公報、特開平3-282550号公報、特開平4-219757号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタールで保護した樹脂(例えば特開平4-219757号公報、特開平5-249682号公報、特開平5-281745号公報、特開平7-140666号公報参照)のほか、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をシリル基で保護した樹脂(例えば特公平3-44290号公報参照)や、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂(例えば特公平4-39661号参照)を使用したレジストが知られている。しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。その大きな問題として、レジスト被膜に露光したときの入射波と反射波との干渉に基づく定在波によりパターン表面に凹凸が生じたり、露光機(ステッパー)の焦点がベストフォーカスからずれた場合における許容性が劣ったり、矩形性に乏しくなるというパターン形状に関するものが挙げられ、また解像度、感度、プロセス許容性等も満足できるレベルになく、化学増幅型レジストとして、これらの諸特性をすべて満足させ、総合特性の観点からさらなる改善が求められている。

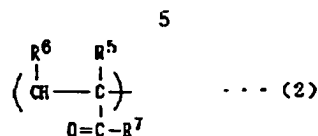
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑み、化学増幅型レジストの構成成分について幅広く検討した結果見出されたものであって、その課題は、K₁レゾニン系レジストに感応し、定在波の影響が少なく、フォーカス許容性に優れ、且つ感度、解像度、パターン形状、プロセス許容性等を含めた特性バランスに優れた化学増幅型レジストとして有用な感光性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 酸により分解しうるアセタール基、酸により分解しうるケタール基および酸により分解しうるエーテル基をもつ置換基の群から選ばれる少なくとも一種の基を有する重合体、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) フェノール性水酸基、アルコール性水酸基およびエーテルオキシド鎖の群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する分子量1,000以下の化合物を含むことを特徴とする感放射線性樹脂組成物、によって達成される。

本発明における (A) 成分は、酸により分解しうるアセタール基、酸により分解しうるケタール基および酸により分解しうるエーテル基をもつ置換基の群から選ばれ、少なくとも 1 種の基を含む重合体（以下、「(A)

(4)

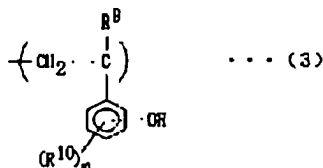
特開平9-222724



【0011】〔式(2)において、R⁶は水素原子またはメチル基を示し、R⁵は水素原子または-COOR⁸(但し、R⁸は水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、(ポリ)オキシアルキレン基、もしくは酸により分解しうるエーテル基を有する置換基を示す。)を示し、R⁷は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、(ポリ)オキシアルキレン基、アセタール基またはケタール基を示す。]

【0012】

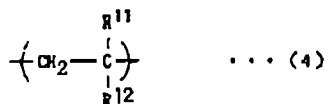
【化3】



【0013】〔式(3)において、R⁹は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁰はアルキル基またはアルコキシル基を示し、mは0~4の整数である。〕

【0014】

【化4】

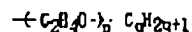


【0015】〔式(4)において、R¹¹は水素原子またはメチル基を示し、R¹²は水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または-COOR¹³(但し、R¹³は水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、(ポリ)オキシアルキレン基、もしくは酸により分解しうるエーテル基を有する置換基を示す。)を示す。〕

【0016】式(2)において、基R⁶中のR⁶のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基としては、それぞれ、例えば前記式(1)におけるR³およびR⁴について例示した基等を挙げることができ、(ポリ)オキシアルキレン基としては、例えば

【0017】

【化5】

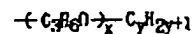


(但し、pは1~4の整数、qは0~4の整数である。)

6

【0018】

【化6】



(但し、xは1~4の整数、yは0~4の整数である。)

【0019】等を挙げることができ、また酸により分解しうるエーテル基を有する置換基としては、例えば、後述する式(6)におけるXについて例示する基等を挙げることができる。また、式(2)のR⁷において、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができ、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基および(ポリ)オキシアルキレン基としては、それぞれ、例えば前記式(1)におけるR³およびR⁴について例示した基等を挙げることができ、アセタール基としては、例えば前記式(1)中の基-OCH(R¹⁴)OR¹⁵について例示した基等を挙げることができ、またケタール基としては、例えば、後述する式(5)中の基-OC(R¹⁶)(R¹⁷)-OR¹⁸について例示する基等を挙げることができる。

20

【0020】繰返し単位(2)の具体例としては、(メタ)アクリレイン等の不飽和アルゲニド類；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリル酸クロリド等の不飽和カルボン酸ハライド類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、i-プロピルケトン、ビニルシクロヘキシルケトン、i-ブチルケトン、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン等の不飽和ケトン類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノフェニル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジフェニル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル類；マレイン酸モノ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸とジエチレングリコールとのモノエステル、マレイン酸モノ-3-ヒドロキシプロピル等の不飽和ジカルボン酸と(ポリ)オキシアルキレングリコールとのモノエステル類；マレイン酸モノ-エーテル、マレイン酸モノ-エーテルオキシカルボニルメチル等の酸により分解しうるエーテル基を有する単量体類；(メタ)アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-

30

テトラヒドロフラン、(メタ)アクリル酸2-テトラヒドロフラン等の酸により分解しうるアセタール基を有する単量体類；(メタ)アクリル酸1-メチル-1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-メチル-テトラヒドロフラン)、(メタ)アクリル酸2-(2-メチル-テトラヒドロフラン)等の酸により分解しうるケタール基を有する単量体類等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。これらの繰返し単位(2)のうち、特に(メタ)アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-テトラヒドロフラン、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-エトキシ

50

(b)

特開平9-222724

7

エチル、(メタ)アクリル酸2-(2-メチル-4-ヒドロキシニル)等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0021】次に、式(3)において、 R^{10} のアルキル基およびアルコキシ基としては、それぞれ前記式

(1)における R^2 について例示した基が好ましい。繰返し単位(3)の具体例としては、 α -ヒドロキシステレン、 m -ヒドロキシステレン、 p -ヒドロキシステレン、 α -ヒドロキシ- α -メチルステレン、 m -ヒドロキシ- α -メチルステレン、 p -ヒドロキシ- α -メチルステレン、 α -ヒドロキシ- p -メチルステレン、 m -ヒドロキシ- p -メチルステレン、 p -ヒドロキシ- α -メチルステレン、 p -ヒドロキシ- m -メチルステレン、4-ヒドロキシ-3,5ジメチルステレン、 α -ヒドロキシ- p -メトキシステレン、 m -ヒドロキシ- p -メトキシステレン、 p -ヒドロキシ- α -メトキシステレン、 p -ヒドロキシ- m -メトキシステレン、4-ヒドロキシ-3,5ジメトキシステレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。これらの繰返し単位(3)のうち、特に m -ヒドロキシステレン、 p -ヒドロキシステレン、 p -ヒドロキシ- α -メチルステレン、 p -ヒドロキシ- m -メチルステレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0022】次に、式(4)の R^{12} において、ハロゲン原子としては、例えば前記式(2)における R^7 について例示したハロゲン原子等を挙げることができ、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基としては、それぞれ、前記式

(1)における R^3 および R^4 について例示した基等を挙げることができる。また、式(4)の R^{13} において、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基としては、それぞれ、例えば前記式(1)における R^3 および R^4 について例示した基等を挙げることができ、(ポリ)オキシアルキレン基としては、例えば前記式(2)における R^8 について例示した基等を挙げることができ、また酸により分解しうる1-ブチル基を有する置換基としては、例えば、後述する式(6)におけるXについて例示する基等を挙げることができる。

【0023】繰返し単位(4)の具体例としては、ビニルアルコール；フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル1-ブテン等の α -オレフィン類；ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、2-ビニルノルボルナン、5-ビニル-2-ノルボルナン、ビニルアダマンタン等のビニルシクロアルカン類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン類、ビニルキシレン類、ビニルナフタレン類等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸

8

チル、(メタ)アクリル酸 n -プロピル、(メタ)アクリル酸 i -プロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸 n -ペンチル、(メタ)アクリル酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキル類；(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸1,2-ジクロロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ- n -プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ- i -プロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロ- n -プロピル等の(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキル類；(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキル類；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル等の(メタ)アクリル酸アリール類；(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル等の(メタ)アクリル酸アラルキル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールとのエノエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸(ポリ)オキシアルキレングリコールエステル類；(メタ)アクリル酸 ϵ -ブトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸2- ϵ -ブトキシカルボニル- i -プロピル等の酸により分解しうる1-ブチル基を有する他の(メタ)アクリル酸エステル類等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。これらの繰返し単位(4)のうち、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸 i -ブチル、(メタ)アクリル酸フェニルや、酸により分解しうる1-ブチル基を有する他の(メタ)アクリル酸エステル類として、(メタ)アクリル酸 ϵ -ブトキシカルボニルメチル等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0024】アセタール化重合体は、例えば(イ)式(3)に対応するビニル芳香族化合物の(共)重合体(以下、「フェノール性水酸基含有重合体」という。)中のフェノール性水酸基を、式(1)に対応する α , β -不飽和エーテル化合物、例えばアルキルビニルエーテル、2,3-ジヒドロ-4H-ピラン等に付加反応させてエーテル化する方法、(ロ)フェノール性水酸基含有重合体のナトリウムフェノキシドと、式Cl-CH(R^2)-OR 3 (但し、 R^2 および R^3 は、それぞれ式(1)における R^2 および R^3 と同義である。)で表される化合物とを、脱塩化ナトリウム反応させてエーテル化する方法、(ハ)酸により分解しうるアセタール基を有する繰返し単位

(2)に対応する単量体を(共)重合する方法等により製造することができる。フェノール性水酸基含有重合体は、例えば(ニ)式(3)に対応するビニル芳香族化合物

(6)

特開平9-222724

9

10

物を直接 (共) 重合する方法、(水) 式 (3) に対応するビニル芳香族化合物のフェノール性水酸基を適当な保護基 (例えば *tert*-ブチル基) で保護して (共) 重合したのち、該保護基を除去する方法等により製造することができる。なお、フェノール性水酸基含有重合体の幾つかは市販されており、これらを前記 (イ)、(ロ) における反応の原料重合体として使用することもできる。前記 (二) あるいは (水) における重合は、例えばラジカル重合、アニオン重合等により、使用される重合開始剤あるいは重合触媒の種類を考慮して、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等の適宜の重合形態で実施することができる。上記ラジカル重合に使用される重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレーロニトリル、アゾビスイソカプロニトリル等のアゾ化合物；過酸化物とアミン類、メルカプタン類、スルフィオン類、 α -ヒドロキシカルボニル化合物、 γ -アスコルビン酸、ヒドラジン (誘導体) 類、尿素 (誘導体) 類等の還元剤とからなるレドックス触媒を挙げることができる。上記アニオン重合に使用される重合開始剤の例としては、好ましくは *n*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物を挙げることができ、また重合溶媒の例としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジノチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル類を挙げることができる。

【0025】本発明におけるアセタール化重合体としては、特に繰返し単位 (1) を有する重合体が好ましい。アセタール化重合体が、繰返し単位 (1) および/または酸により分解しうるアセタール基をもつ繰返し単位 (2) と、酸により分解しうるアセタール基をもたない繰返し単位 (3)、繰返し単位 (4) および繰返し単位 (4) の群から選ばれる少なくとも1種とからなると、各繰返し単位の含有率は、次のとおりである。繰返し単位 (1) と酸により分解しうるアセタール基をもつ繰返し単位 (2) との合計含有率は、全繰返し単位の、通常、10~50モル%、好ましくは20~45モル%、さらに好ましくは25~40モル%である。酸により分解しうるアセタール基をもたない繰返し単位 (2)、繰返し単位 (3) および繰返し単位 (4) の合計含有率は、全繰返し単位の、通常、50~90モル%、好ましくは55~80モル%、さらに好ましくは60~75モル%である。繰返し単位 (3) の含有率は、全繰返し単位の、通常、0~90モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは30~60モル%である。酸により分解しうるアセタール基をもたない繰返し単位 (2) と繰返し単位 (4) との合計含有率は、全繰返し単位の、通常、0~50モル%、好ましくは2~35モル%、さらに好ましくは5~30モル%である。

この場合、繰返し単位 (3) の含有率が90モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、さらに酸により分解しうるアセタール基をもたない繰返し単位 (2) と繰返し単位 (4) との合計含有率が50モル%を超えると、組成物の現像速度が低下する傾向がある。

【0026】アセタール化重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、「GPC」という。) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「 M_w 」という。) が、通常、1,000~100,000、好ましくは2,000~50,000、さらに好ましくは3,000~40,000、特に好ましくは3,000~30,000であり、またGPCによる M_w とポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 M_n 」という。) との比 (M_w/M_n) が、通常、1~3、好ましくは1~2.5、さらに好ましくは1~2.0、特に好ましくは1.0~1.7である。この場合、アセタール化重合体の M_w を3,000~30,000とすることにより、解像度、現像性が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができ、また比 (M_w/M_n) を1.0~1.7とすることにより、解像度が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。本発明においては、 M_w が3,000~30,000で見つ比 (M_w/M_n) が1.0~1.7であるアセタール化重合体が好ましい。このようなアセタール化重合体は、解像度が極めて優れた感放射線性樹脂組成物をもたらすことができる。

【0027】本発明におけるアセタール化重合体を、各繰返し単位に対応する単量体およびその組み合わせからなる重合体として、より具体的に例示すると、 α -(1-メトキシエトキシ) スチレン、 α -(1-エトキシエトキシ) スチレン、 α -(1-*n*-プロポキシエトキシ) スチレン、 α -(1-*i*-プロポキシエトキシ) スチレン、 α -(2-アトラヒドロフラニルオキシ) スチレンおよび α -(2-ジトラヒドロピラニルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 α -ヒドロキシスチレンおよび/または α -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体； m -(1-メトキシエトキシ) スチレン、 m -(1-エトキシエトキシ) スチレン、 m -(1-*n*-プロポキシエトキシ) スチレン、 m -(1-*i*-プロポキシエトキシ) スチレン、 m -(2-アトラヒドロフラニルオキシ) スチレンおよび m -(2-ジトラヒドロピラニルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 m -ヒドロキシスチレンおよび/または m -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体； p -(1-メトキシエトキシ) スチレン、 p -(1-エトキシエトキシ) スチレン、 p -(1-*n*-プロポキシエトキシ) スチレン、 p -(1-*i*-プロポキシエトキシ) スチレン、 p -(2-アトラヒドロフラニルオキシ) スチレンおよび p -(2-ジトラヒドロピラニルオキシ) スチレンおよび/または p -(2-アトラヒドロピラニルオキシ) スチレンおよび/または p -(2-アトラヒドロピラニルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 p -ヒドロキシスチレンおよび/または p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体。

(7)

特開平9-222724

11

キシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 p -ヒドロキシスチレンおよび/または p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体; o -(1-メトキシエトキシ) スチレン、 o -(1-エトキシエトキシ) スチレン、 o -(1- n -プロポキシエトキシ) スチレン、 o -(1- i -プロポキシエトキシ) スチレン、 o -(2-テトラヒドロフランニルオキシ) スチレンおよび o -(2-テトラヒドロピラニルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種、 o -ヒドロキシスチレンおよび/または o -ヒドロキシ- α -メチルスチレン、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体; m -(1-メトキシエトキシ) スチレン、 m -(1-エトキシエトキシ) スチレン、 m -(1- n -プロポキシエトキシ) スチレン、 m -(1- i -プロポキシエトキシ) スチレン、 m -(2-テトラヒドロフランニルオキシ) スチレンおよび m -(2-テトラヒドロピラニルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種、 m -ヒドロキシスチレンおよび/または m -ヒドロキシ- α -メチルスチレン、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体; p -(1-メトキシエトキシ) スチレン、 p -(1-エトキシエトキシ) スチレン、 p -(1- n -プロポキシエトキシ) スチレン、 p -(1- i -プロポキシエトキシ) スチレン、 p -(2-テトラヒドロフランニルオキシ) スチレンおよび p -(2-テトラヒドロピラニルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種、 p -ヒドロキシスチレンおよび/または p -ヒドロキシ- α -メチルスチレン、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体;

【0028】 p -(1-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(1- n -プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(1- i -プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(2-テトラヒドロフランニルオキシ)- α -メチルスチレンおよび p -(2-テトラヒドロピラニルオキシ)- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体; p -(1-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(1- n -プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(1- i -プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、 p -(2-テトラヒドロフランニルオキシ)- α -メチルスチレンおよび p -(2-テトラヒドロピラニルオキシ)- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種、 p -

12

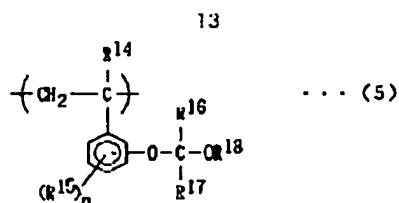
ヒドロキシ- α -メチルスチレン、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体;

【0029】(メタ) アクリル酸1-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸1- n -プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸1- i -プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸2-テトラヒドロフランニルおよび(メタ) アクリル酸2-テトラヒドロピラニルの群から選ばれる少なくとも1種と、 o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレンおよび p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種との共重合体; (メタ) アクリル酸1-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸1- n -プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸1- i -プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸2-テトラヒドロフランニルおよび(メタ) アクリル酸2-テトラヒドロピラニルの群から選ばれる少なくとも1種、 o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレンおよび p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体等挙げることができる。これらのアタクト化重合体のうち、特に p -(1-メトキシエトキシ) スチレンと p -ヒドロキシスチレンとの共重合体、 p -(1-エトキシエトキシ) スチレンと p -ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、 p -(1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレンと p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体、 p -(1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレンと p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンとスチレンとの共重合体、(メタ) アクリル酸2-テトラヒドロピラニルと p -ヒドロキシスチレンとの共重合体等が好ましい。本発明において、アセタール化重合体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0030】次に、酸により分解しうるケタール基を有する(A)重合体(以下、「ケタール化重合体」という。)としては、例えば下記式(5)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(5)」という。)、前記繰返し単位(2)のうち酸により分解しうるケタール基を有する単位等を有する重合体を挙げることができる。これらの酸により分解しうるケタール基を有する繰返し単位は、ケタール化重合体中に2種以上存在することができる。

【0031】

【化7】



【0032】式(5)において、 R^{14} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{15} はアルキル基またはアルコキシ基を示し、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立にアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基を示すか、または $R^{16} \sim R^{18}$ のいずれか2つが結合して5～7員環を形成しており、 n は0～4の整数である。]

式(5)において、 R^{15} のアルキル基およびアルコキシ基としては、それぞれ、例えば前記式(1)における R^2 について例示した基を挙げることができる。また、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基としては、それぞれ、例えば前記式(1)における R^3 および R^4 について例示した基を挙げることができ、また R^{16} と R^{17} とが結合した5～7員環としては、例えば前記式(1)における R^5 と R^4 とが結合したものと同様の基を挙げることができ、 R^{16} または R^{17} と R^{18} とが結合した5～7員環の具体例は、2-テトラヒドロフラン環、2-テトラヒドロピラン環等である。

【0033】このような式(5)における基-OC(R^{16})(R^{17})OR(R^{18})は、ケタール基を表す。このケタール基を、具体的に例示すると、1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-エトキシエトキシ基、1-メチル-1- n -プロポキシエトキシ基、1-メチル-1- i -プロポキシエトキシ基、1-メチル-1- n -ブトキシエトキシ基、1-メチル-1- i -ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-sec-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-tert-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-メチル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェネチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-メトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1- n -プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1- i -プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-フェノキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-メトキシエトキシ基、1-フェニル-1-エトキシエトキシ基、1-フェニル-1- n -プロポキシ

(H)

特開平9-222724

14

エトキシ基、1-フェニル-1- i -プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-メトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-エトキシエトキシ基、1-ベンジル-1- n -プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1- i -プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-ベンジルオキシエトキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロフラン-2-イル)オキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロピラン-2-イル)オキシ基、1-メトキシ-シクロペンチルオキシ基、1-メトキシ-シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。ケタール化重合体において、繰返し単位(5)は、単独または2種以上が存在することができる。

【0034】また、ケタール化重合体は、繰返し単位

(5)とともに、例えば、前記繰返し単位(2)～

(4)等の他の繰返し単位を少なくとも1種有することができる。特に、ケタール化重合体が繰返し単位(5)を含有しない場合には、好ましくは、繰返し単位(2)のうち酸により分解しうるケタール基を有する繰返し単位を有する。これらの繰返し単位(2)～(4)の具体例としては、前記アセタール化重合体について例示した単位を挙げることができる。

【0035】ケタール化重合体は、例えば(ハ)フェノール性水酸基含有重合体中のフェノール性水酸基を、式

(5)に対応する α 、 β -不飽和エーテル化合物、例えばアルキル- α -アルキルビニルエーテル、6-アルキル-2,3-ジヒドロ-4H-ピラン等に付加反応させてエーテル化する方法、(ト)フェノール性水酸基含有重合体のナトリウムフェノキシド誘導体と、式Cl-C(R^{16})(R^{17})-OR(R^{18}) (但し、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、それぞれ式(5)における R^{16} 、 R^{17} および R^{18} と同義である。)で表される化合物とを、脱塩化ナトリウム反応させてエーテル化する方法、(チ)酸により分解しうるケタール基を有する繰返し単位(2)に対応する単量体を、混合により繰返し単位(3)、繰返し単位(4)等に対応する単量体とともに、重合する方法等により製造することができる。上記(チ)における重合は、例えばラジカル重合、アニオン重合等により、使用される重合開始剤あるいは重合触媒の種類を考慮して、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等の適宜の重合形態で実施することができる。上記ラジカル重合に使用される重合開始剤およびアニオン重合に使用される重合開始剤と重合触媒としては、それぞれ、例えば前記(ニ)あるいは(ホ)の方法について例示したものを挙げることができる。

【0036】本発明におけるケタール化重合体として

は、特に繰返し単位(5)を有する重合体が好ましい。

(9)

特開平 9 - 223724

15

16

ケタール化重合体が、繰返し単位 (5) および/または
酸により分解しうるケタール基をもつ繰返し単位 (2)

(以下、これらの単位をまとめて「ケタール化繰返し単位」という。)と、酸により分解しうるケタール基をもたない繰返し単位(2)、繰返し単位(3)および繰返し単位(4)の群から選ばれる少なくとも1種(以下、これらの単位をまとめて「非ケタール化繰返し単位」という。)とからなるとき、各繰返し単位の含有率は、次のとおりである。ケタール化繰返し単位の合計含有率は、全繰返し単位の、通常、10~50モル%、好ましくは20~45モル%、さらに好ましくは25~40モル%である。非ケタール化繰返し単位の合計含有率は、全繰返し単位の、通常、50~90モル%、好ましくは55~80モル%、さらに好ましくは60~75モル%である。繰返し単位(3)の含有率は、全繰返し単位の、通常、0~90モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは30~60モル%である。酸により分解しうるケタール基をもたない繰返し単位(2)と繰返し単位(4)との合計含有率は、全繰返し単位の、通常、0~50モル%、好ましくは2~35モル%、さらに好ましくは5~30モル%である。この場合、繰返し単位(3)の含有率が90モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、さらに酸により分解しうるケタール基をもたない繰返し単位(2)と繰返し単位(4)との合計含有率が50モル%を超えると、組成物の現像速度が低下する傾向がある。

【0037】ケタール化重合体の M_w は、通常、1、000～100、000、好ましくは2、000～50、000、さらに好ましくは3、000～10、000、特に好ましくは3、000～30、000であり、また比(M_w/M_n)は、通常、1～3、好ましくは1～2.5、さらに好ましくは1～2.0、特に好ましくは1.0～1.7である。この場合、ケタール化重合体の M_w を3、000～30、000とすることにより、解像度、現像性が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができ、また比(M_w/M_n)を1.0～1.7とすることにより、解像度が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。本発明においては、 M_w が3、000～30、000で、且つ比(M_w/M_n)が1.0～1.7であるケタール化重合体が好ましい。このようなケタール化重合体は、解像度が極めて優れた感放射線性樹脂組成物をもたらすことができる。

【0038】本発明における好ましいケタール化重合体を、各繰返し単位に対応する単量体の組み合わせからなる重合体として、より具体的に例示すると、 $\text{o}-(1\text{-メチル-1-メトキシエトキシ})$ スチレン、 $\text{o}-(1\text{-メチル-1-エトキシエトキシ})$ スチレン、 $\text{o}-(1\text{-メチル-1-n-プロポキシエトキシ})$ スチレン、 $\text{o}-(1\text{-メチル-1-イソプロポキシエトキシ})$ スチレン、 $\text{o}-(2\text{-メチル-2-アトラジドフラニルオキ}$

[illegible]

(10)

特開平9 222724

17

(2-メチル-2-テトラヒドロフランオキシ) スチレン、p-(2-メチル-2-テトラヒドロピラニルオキシ) スチレンおよびp-(2-メトキシシクロヘキシルオキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1種、p-ヒドロキシスチレン、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸t-ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体；

【0039】 p-(1-メチル-1-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-メチル-1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(2-メチル-2-テトラヒドロフランオキシ)- α -メチルスチレン、p-(2-メチル-2-テトラヒドロピラニルオキシ)- α -メチルスチレンおよびp-(2-メトキシシクロヘキシルオキシ)- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種と、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体； p-(1-メチル-1-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-メチル-1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ)- α -メチルスチレン、p-(2-メチル-2-テトラヒドロフランオキシ)- α -メチルスチレン、p-(2-メチル-2-テトラヒドロピラニルオキシ)- α -メチルスチレンおよびp-(2-メトキシシクロヘキシルオキシ)- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸t-ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体；

【0040】 (メタ) アクリル酸1-メチル-1-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-n-プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-i-プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-テトラヒドロフランおよび(メタ) アクリル酸2-メチル-2-テトラヒドロピラニルの群から選ばれる少なくとも1種と、n-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンおよびp-ヒドロキシ- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種との共重合体； (メタ) アクリル酸1-メチル-1-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-n-プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-i-プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-テトラヒドロフランおよび(メタ) アクリル酸2-メチル-2-テトラヒドロピラニル

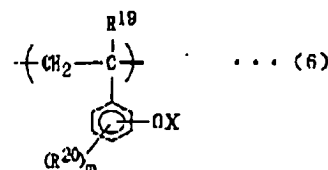
18

ニルの群から選ばれる少なくとも1種、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンおよびp-ヒドロキシ- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸t-ブチルおよび(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体等を挙げることができる。これらのケタール化重合体のうち、特にp-(1-メチル-1-エトキシエトキシ) スチレンとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体、p-(1-メチル-1-エトキシエトキシ) スチレンとp-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、(メタ) アクリル酸1-メチル-1-エトキシエチルとp-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-テトラヒドロピラニルとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体等が好ましい。本発明において、ケタール化重合体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0041】 次に、酸により分解しうるt-ブチル基をもつ置換基を有する(A)重合体(以下、「t-ブチル化重合体」という。)としては、例えば下記式(6)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(6)」という。)、下記式(7)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(7)」という。)、前記繰返し単位(2)のうち酸により分解しうるt-ブチル基を有する単位等を有する重合体を挙げることができる。これらの酸により分解しうるt-ブチル基を有する繰返し単位は、t-ブチル化重合体中に2種以上存在することができる。

【0042】

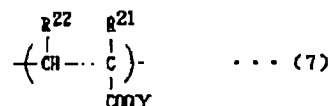
【化8】



【0043】 式(6)において、R¹⁹は水素原子またはメチル基を示し、R²⁰はアルキル基またはアルコキシ基を示し、Xは酸により分解しうるt-ブチル基を有する置換基を示し、mは0~4の整数である。】

【0044】

【化9】



【0045】 式(7)において、R²¹は水素原子またはメチル基を示し、R²²は水素原子またはCOOR²³(但し、R²³は水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル

(11)

特開平9-222724

19

基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、
(ポリ)オキシアルキレン基、もしくは酸により分解し
うる ϵ -ブチル基を有する置換基を示す。)を示し、Y
は水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シク
ロアルキル基、アリール基、アラルキル基、(ポリ)オ
キシアルキレン基、または酸により分解しうる ϵ -ブチ
ル基を有する置換基を示す。]

【0046】式(6)において、 R^{20} のアルキル基およ
びアルコキシ基としては、それぞれ前記式(1)にお
ける R^2 について例示した基を挙げることができる。ま
た、Xの酸により分解しうる ϵ -ブチル基を有する置換
基としては、例えば $C(CH_3)_3$ 、 $-COOC(CH_3)_3$ 、 $-CH_2-COO$
 $C(CH_3)_3$ 、 $-(CH_2)_2-COOC(CH_3)_3$ 、 $-CH(CH_3)-COOC$
 $C(CH_3)_3$ 、 $-C(CH_3)_2-COOC(CH_3)_3$ 等を挙げることができ
る。

【0047】繰返し単位(6)の具体例としては、 α -
 ϵ -ブトキシステレン、 α - ϵ -ブトキシカルボニルオ
キシステレン、 α - ϵ -ブトキシカルボニルメトキシ
ステレン、 α -(2- ϵ -ブトキシカルボニルエトキシ)
ステレン、 α -(1- ϵ -ブトキシカルボニルエトキ
シ)ステレン、 α -(2- ϵ -ブトキシカルボニル- i -
プロポキシ)ステレン、 m - ϵ -ブトキシステレン、
 m - ϵ -ブトキシカルボニルオキシステレン、 m - ϵ -
ブトキシカルボニルメチルステレン、 m -(2- ϵ -ブ
トキシカルボニルエトキシ)ステレン、 m -(1- ϵ -
ブトキシカルボニルエトキシ)ステレン、 m -(2- ϵ -
ブトキシカルボニル- i -プロポキシ)ステレン、 p -
 ϵ -ブトキシステレン、 p - ϵ -ブトキシカルボニル
オキシステレン、 p - ϵ -ブトキシカルボニルメトキシ
ステレン、 p -(2- ϵ -ブトキシカルボニルエトキ
シ)ステレン、 p -(1- ϵ -ブトキシカルボニルエト
キシ)ステレン、 p -(2- ϵ -ブトキシカルボニル- i -
プロポキシ)ステレン、 p - ϵ -ブトキシ- α -メ
チルステレン、 p - ϵ -ブトキシカルボニルオキシ- α -
メチルステレン、 p - ϵ -ブトキシカルボニルメトキ
シ- α -メチルステレン、 p -(2- ϵ -ブトキシカル
ボニルエトキシ)- α -メチルステレン、 p -(1- ϵ -
ブトキシカルボニルエトキシ)- α -メチルステレ
ン、 p -(2- ϵ -ブトキシカルボニル- i -プロポキ
シ)- α -メチルステレン等の重合性不飽和結合が開裂
した単位を挙げることができる。これらの繰返し単位

(6)のうち、 m - ϵ -ブトキシステレン、 p - ϵ -ブ
トキシステレン、 p - ϵ -ブトキシカルボニルオキシ
ステレン、 p -1-ブトキシカルボニルメトキシステ
レン、 p - ϵ -ブトキシ- α -メチルステレン、 p - ϵ -
ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルステレン、 p -
 ϵ -ブトキシカルボニルメトキシ- α -メチルステレン
等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。 ϵ -
ブチル化重合体において、繰返し単位(6)は、単独で
または2種以上が存在することができる。

20

【0048】式(7)において、基 R^{22} 中の R^{23} のアル
キル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、ア
リール基、アラルキル基としては、それぞれ、例えば前
記式(1)における R^3 および R^4 について例示した基を挙
げることができ、(ポリ)オキシアルキレン基として
は、例えば前記式(2)における R^5 について例示した基
を挙げることができ、酸により分解しうる ϵ -ブチル基
を有する置換基としては、例えば前記式(6)における
Xについて例示した基を挙げることができる。また、Y
のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル
基、アリール基、アラルキル基としては、それぞれ、例
えば前記式(1)における R^3 および R^4 について例示した
基を挙げることができ、(ポリ)オキシアルキレン基と
しては、例えば前記式(2)における R^5 について例示し
た基を挙げることができ、酸により分解しうる ϵ -ブチ
ル基を有する置換基としては、例えば前記式(6)にお
けるXについて例示した基を挙げることができる。

【0049】繰返し単位(7)の具体例としては、(メ
タ)アクリル酸 ϵ -ブチル、(メタ)アクリル酸1-ブ
トキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸2- ϵ -
ブトキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸1- ϵ -
ブトキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-
 ϵ -ブトキシカルボニル- i -プロピル、クロトン酸 ϵ -
ブチル、クロトン酸 ϵ -ブトキシカルボニルメチル、
クロトン酸2- ϵ -ブトキシカルボニルエチル、クロト
ン酸1- ϵ -ブトキシカルボニルエチル、クロトン酸2-
 ϵ -ブトキシカルボニル- i -プロピル、けい皮酸 ϵ -
ブチル、けい皮酸1-ブトキシカルボニルメチル、け
い皮酸2- ϵ -ブトキシカルボニルエチル、けい皮酸1-
 ϵ -ブトキシカルボニルエチル、けい皮酸2-1-ブ
トキシカルボニル- i -プロピル、マレイン酸ジ- ϵ -
ブチル、マレイン酸ジ- ϵ -ブトキシカルボニルメチ
ル、マレイン酸ジ-2- ϵ -ブトキシカルボニルエチ
ル、マレイン酸ジ-1- ϵ -ブトキシカルボニルエチ
ル、マレイン酸ジ-2- ϵ -ブトキシカルボニル- i -
プロピル、フマル酸ジ- ϵ -ブチル、フマル酸ジ-1-
ブトキシカルボニルメチル、フマル酸ジ-2- ϵ -ブ
トキシカルボニルエチル、フマル酸ジ-1- ϵ -ブトキ
シカルボニルエチル、フマル酸ジ-2- ϵ -ブトキシカル
ボニル- i -プロピル、シトラコン酸ジ- ϵ -ブチル、
シトラコン酸ジ- ϵ -ブトキシカルボニルメチル、シト
ラコン酸ジ-2- ϵ -ブトキシカルボニルエチル、シト
ラコン酸ジ-1- ϵ -ブトキシカルボニルエチル、シト
ラコン酸ジ-2- ϵ -ブトキシカルボニル- i -プロピ
ル等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることが
できる。これらの繰返し単位(7)のうち、(メタ)ア
クリル酸 ϵ -ブチル、(メタ)アクリル酸1-ブトキシ
カルボニルメチル、けい皮酸1-ブチル、マレイン酸ジ
-1-ブチル等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好
ましい。 ϵ -ブチル化重合体において、繰返し単位

(12)

特開平9-222724

21

(7) は、単独または2種以上が存在することができる。

【0050】また、 π -ブチル化重合体は、繰返し単位(6)および/または繰返し単位(7)とともに、例えば、前記繰返し単位(2)～(4)等の他の繰返し単位を少なくとも1種有することができる。特に、ケタール化重合体が繰返し単位(6)および繰返し単位(7)を含有しない場合には、好ましくは、繰返し単位(2)のうち酸により分解しうる π -ブチル基を有する繰返し単位を有する。これらの繰返し単位(2)～(4)の具体例としては、前記アセタール化重合体について例示した単位を挙げることができる。

【0051】 π -ブチル化重合体は、例えば(リ)フェノール性水酸基含有重合体中のフェノール性水酸基の少なくとも1部を、例えばプロモ酢酸 π -ブチル、ジ π -ブチルジカーボネート等の、酸により分解しうる π -ブチル基を有する置換基に変換しうる化合物により、エステル化する方法、(ヌ)式(6)および/または式(7)に対応する単量体を、場合により繰返し単位

(2)～(4)等に対応する単量体とともに、重合する方法等により製造することができる。上記(ヌ)の方法における重合は、例えばラジカル重合、アニオン重合等により、使用される重合開始剤あるいは重合触媒の種類を考慮して、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等の適宜の重合形態で実施することができる。上記ラジカル重合に使用される重合開始剤およびアニオン重合に使用される重合開始剤と重合触媒としては、それぞれ、例えば前記(ニ)あるいは(ホ)の方法について例示したものを挙げることができる。

【0052】 π -ブチル化重合体が、繰返し単位

(6)、繰返し単位(7)および酸により分解しうる π -ブチル基をもつ繰返し単位(2)(以下、これらの単位をまとめて「 π -ブチル化繰返し単位」という。)の群から選ばれる少なくとも1種と、酸により分解しうる π -ブチル基をもたない繰返し単位(2)、繰返し単位(3)および繰返し単位(4)(以下、これらの単位をまとめて「非 π -ブチル化繰返し単位」という。)の群から選ばれる少なくとも1種とからなるとき、各繰返し単位の含有率は、次のとおりである。 π -ブチル化繰返し単位の合計含有率は、全繰返し単位の、通常、10～60モル%、好ましくは20～50モル%、さらに好ましくは25～40モル%である。非 π -ブチル化繰返し単位の合計含有率は、全繰返し単位の、通常、40～90モル%、好ましくは50～80モル%、さらに好ましくは60～75モル%である。繰返し単位(3)の含有率は、全繰返し単位の、通常、0～90モル%、好ましくは20～70モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。酸により分解しうる π -ブチル基をもたない繰返し単位(2)と繰返し単位(4)との合計含有率は、全繰返し単位の、通常、0～50モル%、好ましく

22

は2～35モル%、さらに好ましくは5～30モル%である。この場合、繰返し単位(3)の含有率が90モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、さらに酸により分解しうる π -ブチル基をもたない繰返し単位(2)と繰返し単位(4)との合計含有率が50モル%を超えると、組成物の現像速度が低下する傾向がある。

【0053】 π -ブチル化重合体のMwは、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～40,000、さらに好ましくは3,000～30,000、特に好ましくは5,000～25,000であり、また比(Mw/Mn)は、通常、1～3、好ましくは1～2.5、さらに好ましくは1～2、特に好ましくは1.0～1.7である。この場合、 π -ブチル化重合体のMwを5,000～25,000とすることにより、解像度、現像性が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができ、また比(Mw/Mn)を1.0～1.7とすることにより、解像度が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。本発明においては、Mwが5,000～25,000で、且つ比(Mw/Mn)が1.0～1.7である π -ブチル化重合体が好ましい。このような π -ブチル化重合体は、解像度が極めて優れた感放射線性樹脂組成物をもたらすことができる。

【0054】本発明における好ましい π -ブチル化重合体を、各繰返し単位に対応する単量体またはその組み合わせからなる重合体として、より具体的に例示すると、 α - π -ブトキシステレン、 α - π -ブトキシカルボニルオキシステレン、 α - π -ブトキシカルボニルメトキシステレンおよび α -(2- π -ブトキシカルボニル- π -プロポキシ)ステレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 α -ヒドロキシステレンとの共重合体； m - π -ブトキシステレン、 m - π -ブトキシカルボニルオキシステレン、 m - π -ブトキシカルボニルメトキシステレンおよび m -(2- π -ブトキシカルボニル- π -プロポキシ)ステレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 m -ヒドロキシステレンとの共重合体； p - π -ブトキシステレン、 p - π -ブトキシカルボニルオキシステレン、 p - π -ブトキシカルボニルメトキシステレンおよび p -(2- π -ブトキシカルボニル- π -プロポキシ)ステレンの群から選ばれる少なくとも1種と、 p -ヒドロキシステレンとの共重合体； o - π -ブトキシステレン、 o - π -ブトキシカルボニルオキシステレン、 o - π -ブトキシカルボニルメトキシステレンおよび o -(2- π -ブトキシカルボニル- π -プロポキシ)ステレンの群から選ばれる少なくとも1種、 o -ヒドロキシステレン、並びにスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸 π -ブチルおよび(メタ)アクリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体； m - π -ブトキシステレン、 m - π -ブトキシカルボニルオキシステレン、 m - π -ブトキシカルボニル

特開平9 222724

24

(メタ) アクリル酸 t -ブトキシカルボニルメチル、
(メタ) アクリル酸 2- t -ブトキシカルボニル- i -
プロピルの群から選ばれる少なくとも1種、並びに o -
ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -
ヒドロキシスチレンおよび p -ヒドロキシ- α -メチルス
チレンの群から選ばれる少なくとも1種の共重合体； p -
 t -ブトキシスチレン、 p - t -ブトキシカルボニル
オキシスチレン、 p - t -ブトキシカルボニルメトキシ
スチレンおよび p -(2- t -ブトキシカルボニル- i -
プロポキシ) スチレンの群から選ばれる少なくとも1
種、(メタ) アクリル酸 t -ブチル、(メタ) アクリル
酸 t -ブトキシカルボニルメチル、(メタ) アクリル酸
2- t -ブトキシカルボニル- i -プロピルの群から選
ばれる少なくとも1種、 o -ヒドロキシスチレン、 m -
ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレンおよび p -
ヒドロキシ- α -メチルスチレンの群から選ばれる少
なくとも1種、並びにスチレン、(メタ) アクリル酸メ
チル、(メタ) アクリル酸 t -ブチルおよび(メタ) ア
クリル酸フェニルの群から選ばれる少なくとも1種の共
重合体等を挙げることができる。 p - t -ブトキシ- α -
メチルスチレン、 p - t -ブトキシカルボニルオキシ
- α -メチルスチレン、 p - t -ブトキシカルボニルメ
トキシ- α -メチルスチレンおよび p -(2- t -ブト
キシカルボニル- i -プロポキシ)- α -メチルスチレ
ンの群から選ばれる少なくとも1種、(メタ) アクリル
酸 t -ブチル、(メタ) アクリル酸 t -ブトキシカルボ
ニルメチル、(メタ) アクリル酸 2- t -ブトキシカル
ボニル- i -プロピルの群から選ばれる少なくとも1
種、並びに o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシ
スチレン、 p -ヒドロキシスチレンおよび p -ヒドロキシ
- α -メチルスチレンの群から選ばれる少なくとも1種の
共重合体； p - t -ブトキシ- α -メチルスチレン、
 p - t -ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレ
ン、 p - t -ブトキシカルボニルメトキシ- α -メチル
スチレンおよび p -(2- t -ブトキシカルボニル- i -
プロポキシ)- α -メチルスチレンの群から選ばれる
少なくとも1種、(メタ) アクリル酸 t -ブチル、(メ
タ) アクリル酸 t -ブトキシカルボニルメチル、(メ
タ) アクリル酸 2- t -ブトキシカルボニル- i -プロ
ピルの群から選ばれる少なくとも1種、 o -ヒドロキシ
スチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシ
スチレンおよび p -ヒドロキシ- α -メチルスチレンの群
から選ばれる少なくとも1種、並びにスチレン、(メ
タ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチル
および(メタ) アクリル酸フェニルの群から選ばれる少
なくとも1種の共重合体等を挙げることができる。これ
らの t -ブチル化重合体のうち、特に p - t -ブトキシ
スチレンと p -ヒドロキシスチレンとの共重合体、 p -
 t -ブトキシスチレンと p -ヒドロキシスチレンとスチ
レンとの共重合体、(メタ) アクリル酸 t -ブチルと p -

20

30

40

(14)

特開平 9 2 2 2 7 2 4

25

ーヒドロキシスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸t-ブチルとp-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸t-ブチルとp-ヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸t-ブチルとp-ヒドロキシ- α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸フェニルとの共重合体等が好ましい。本発明において、t-ブチル化重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、本発明において、(A)重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0058】 (B) 感放射線性酸発生剤

本発明における (B) 成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤 (以下、「(B) 酸発生剤」と略記する。) からなる。このような (B) 酸発生剤としては、例えば①オニウム塩化合物、②メルホンイミド化合物、③ハロゲン含有化合物、④メルホン化合物、⑤メルホン酸ユスアル化合物、⑥キノンジアジド化合物、⑦ジアゾメタン化合物を挙げることができる。(B) 酸発生剤の例を、以下に示す。

①オニウム塩化合物

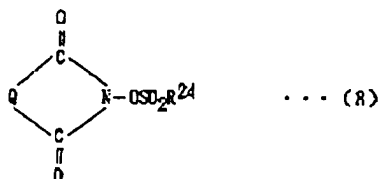
オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、コードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムドレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

【0059】②スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば下記式(8)で表される化合物を挙げることができる。

【 〇 〇 六 〇 】

【化 10】



【0061】式(8)において、Qはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R²⁴はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基等の1価の基を示す。]

26

D、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト 5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-7-オキサピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）-7-オキサピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（カンファニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト 5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト 5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ピシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-トリフルオロフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-フルオロフェニルスルホニルオキシ）

(15)

特開平9 222724

27

ルオキシ) フタルイミド、N- (4-フルオロフェニル
スルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (4-
フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.
2. 1] ヘプト-5-エン 2, 3-ジカルボキシミ
ド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) -7
-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-
2, 3-ジカルボキシミド、N- (4-フルオロフェニ
ルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン
-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-
(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルジ
カルボキシミド等を挙げることができる。

【0062】③ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えばハロアルキル基含
有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物
等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例
としては、フェニル-ビス (トリクロロメチル) -s-
トリアジン、メトキシフェニル-ビス (トリクロロメチ
ル) -s-トリアジン、ナフチル-ビス (トリクロロメ
チル) -s-トリアジン等の (ポリ) トリクロロメチル
-s-トリアジン誘導体や、1, 1-ビス (4-クロロ
フェニル) -2, 2, 2-トリクロロエタン等を挙げ
ることができる。

④スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えばβ-ケトスルホン、β
-スルホニルスルホン、これらのα-ジアゾ化合物等を
挙げることができる。スルホン化合物の具体例として
は、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシル
スルホン、ビス (フェニルスルホニル) メタン、4-トリ
スフェナシルスルホン等を挙げることができる。

⑤スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルス
ルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、
アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を
挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体
例としては、ベンゾイントリレート、ピロガロールトリ
ステレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエ
ステレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアン
トラセン-2-スルホネート等を挙げることができ、特に
ピロガロールメタンスルホン酸トリステレートが好まし
い。

⑥キノンジアジド化合物

キノンジアジド化合物としては、1, 2-ベンゾキノ
ンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノ
ンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノ
ンジアジド-5-スルホニル基、1, 2-ナフトキノ
ンジアジド-6-スルホニル基等の1, 2-キノ
ンジアジドスル
ホニル基を有する化合物等を挙げることができ、特に
1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基を有
する化合物が好ましい。キノンジアジド化合物の具体例
としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノ

28

ン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,
3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,
2', 3, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'
-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベン
ゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベン
ゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロ
キシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタ
ヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4',
5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3',
4, 4', 5', 6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン
等の (ポリ) ヒドロキシフェニルアリールケトン、1,
2-キノンジアジドスルホン酸エステル類; ビス (4-
ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 4-ジヒドロ
キシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4-トリヒドロ
キシフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ
フェニル) プロパン、2, 2-ビス (2, 4-ジヒドロ
キシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2, 3, 4-
トリヒドロキシフェニル) プロパン等のビス [(ポリ)
ヒドロキシフェニル] アルカンの1, 2-キノンジアジ
ドスルホン酸エステル類; 4, 4'-ジヒドロキシトリ
フェニルメタン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリ
フェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラメチル
2", 4, 4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、
3, 3', 5, 5'-テトラフェニル-2", 4, 4'-
トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 5,
5'-テトラメチル-2, 2', 2"-トリヒドロキシ
トリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラメチ
ル-4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタ
ン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エ
タン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-
フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニ
ル) -1- [4- (1- (4-ヒドロキシフェニル) -
1-メチルエチル) フェニル] エタン、1, 1, 3-トリ
ス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プ
ロパン、1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-
ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 3, 3-トリス
(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン
等の (ポリ) ヒドロキシトリフェニルアルカンの1, 2
-キノンジアジドスルホン酸エステル類; 2, 4, 4-
トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシ-2-フェ
ニルフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2',
4', 5', 6', 7-ペンタヒドロキシ-2-フェニ
ルフラバン等の (ポリ) ヒドロキシフェニルフラバンの
1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げ
ることができる。

⑦ジアゾメタン化合物

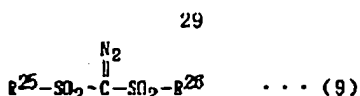
ジアゾメタン化合物としては、例えば下記式 (9) で表
される化合物を挙げることができる。

【0063】

【化11】

(16)

特開平9 222724



【0064】〔式(9)において、 R^{25} および R^{26} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メザルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。これらの(B)酸発生剤のうち、特に①オニウム塩化合物、②スルホニイミド化合物および⑦ジアゾメタン化合物が好ましく、就中トリフェニルスルホニウムトリフレート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ「2, 2, 1」ペプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N

(カンファニルメチルスルホニルオキシ)ビスクロ「2, 2, 1」ペプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシミド、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン等が好ましい。本発明において、(B)酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明における(H)酸発生剤の使用量は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、(A)重合体100重量部当たり、通常、0.1~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部である。この場合、(B)酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、露光によって発生した酸の触媒作用による化学変化を1分生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を超えると、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等が発生するおそれがある。

【0065】(C)酸素官能性化合物

本発明における(C)成分は、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基およびエチレンオキシド鎖の群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する分子量1,000以下の化合物(以下、「(C)酸素官能性化合物」という。)からなる。ここで、「エチレンオキシド鎖からなる官能基」とは、2個以上のエチレンオキシド単位が直接および/または他の単位を介して結合した構造を有する官能基を意味する。本発明においては、(C)酸素官能性化合物を使用することにより、露光時の定在波を著しく低減させることができ、また矩形的レジストパターンを形成することができる。このような

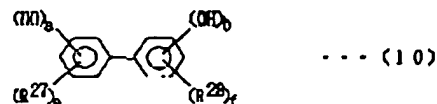
(C)酸素官能性化合物のうち、フェノール性水酸基からなる官能基を有する化合物(以下、「フェノール官能

30

性化合物」という。)としては、例えば下記式(10)~(19)で表される化合物等を挙げることができる。

【0066】

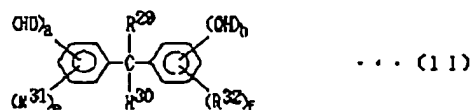
【化12】



【0067】〔式(10)において、 R^{27} および R^{28} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、a、b、cおよびfはそれぞれ独立に0~5の整数を示し、a+c=5、b+f=5、a+b≥1を満たす。〕

【0068】

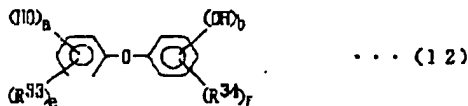
【化13】



【0069】〔式(11)において、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、a、b、cおよびfはそれぞれ独立に0~5の整数を示し、a+c=5、b+f=5、a+b≥1を満たす。〕

【0070】

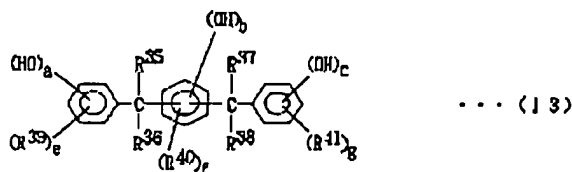
【化14】



【0071】〔式(12)において、 R^{33} および R^{34} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、a、b、cおよびfはそれぞれ独立に0~5の整数を示し、a+c=5、b+f=5、a+b≥1を満たす。〕

【0072】

【化15】



【0073】〔式(13)において、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} および R^{41} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を示し、a、c、eおよびgはそれぞれ独立に0~5の整数を示し、bおよびfはそれぞれ独立に0~4の整数を示し、a+c=5、b+f=4、e+g=5、a+b+c≥1を満たす。〕

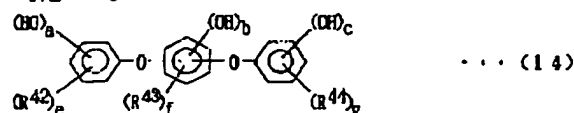
(17)

特開平9 222724

31

【0074】

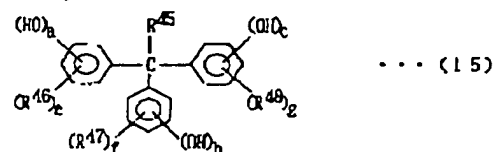
【化16】



【0075】〔式(14)において、 R^{42} 、 R^{43} および R^{44} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 a 、 c 、 e および g はそれぞれ独立に0～5の整数を示し、 b および f はそれぞれ独立に0～4の整数を示し、 $a+e=5$ 、 $b+f=4$ 、 $c+g=5$ 、 $a+b+c \geq 1$ を満たす。]

【0076】

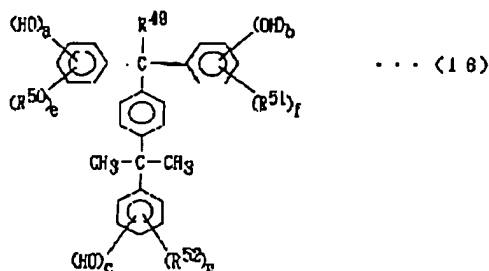
【化17】



【0077】〔式(15)において、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} および R^{48} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 a 、 b 、 c 、 e 、 f および g はそれぞれ独立に0～5の整数を示し、 $a+e=5$ 、 $b+f=5$ 、 $c+g=5$ 、 $a+b+c \geq 1$ を満たす。]

【0078】

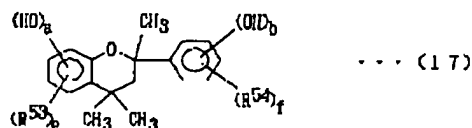
【化18】



【0079】〔式(16)において、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} および R^{52} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 a 、 b 、 c 、 e 、 f および g はそれぞれ独立に0～5の整数を示し、 $a+c=5$ 、 $b+f=5$ 、 $c+g=5$ 、 $a+b+c \geq 1$ を満たす。]

【0080】

【化19】



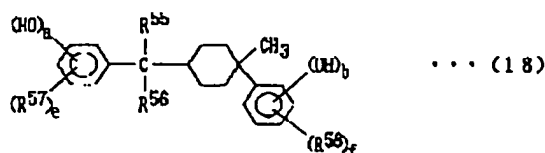
【0081】〔式(17)において、 R^{53} および R^{54} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシ

32

ル基を示し、 a 、 b 、 c および f はそれぞれ独立に0～5の整数を示し、 $a+e=5$ 、 $b+f=5$ 、 $a+b \geq 1$ を満たす。]

【0082】

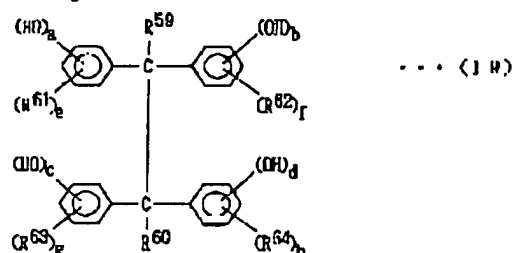
【化20】



【0083】〔式(18)において、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} および R^{58} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 a 、 b 、 e および f はそれぞれ独立に0～5の整数を示し、 $a+e=5$ 、 $b+f=5$ 、 $a+b \geq 1$ を満たす。]

【0084】

【化21】



【0085】〔式(19)において、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0～5の整数を示し、 $a+e=5$ 、 $b+f=5$ 、 $c+g=5$ 、 $d+h=5$ 、 $a+b+c+d \geq 1$ を満たす。]

式(10)～(19)において、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h のそれぞれの値は、各式毎に独立して選択される。

【0086】次に、アルコール性水酸基からなる官能基を有する化合物(以下、「アルコール官能性化合物」という。)としては、例えばn-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デシルアルコール、n-ラウリルアルコール、n-ステアリルアルコール等の1価アルコール類；エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,8-オクタングリコール等の2価アルコール類；グリセリン、1,2,4-ブタント

(18)

特開平9 222724

33

リオール、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3個以上の多価アルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノトルイルエーテル、エチレングリコールモノキシリルエーテル、エチレングリコールモノナフチルエーテル等のエチレングリコールモノアリールエーテル類；エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェネチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノトルイルエーテル、プロピレングリコールモノキシリルエーテル、プロピレングリコールモノナフチルエーテル等のプロピレングリコールモノアリールエーテル類；プロピレングリコールモノベンジルエーテル、プロピレングリコールモノフェネチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類等を挙げることができる。これらのアルコール官能性化合物のうち、n-ラウリルアルコール、n-ステアリルアルコール、ジエチレングリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン等が好ましい。

【0087】次に、エチレンオキサイド鎖からなる官能基を有する化合物（以下、「エチレンオキサイド鎖官能性化合物」という。）としては、例えば、下記式（20）で表されるで表されるポリエチレングリコール類、

【0088】

【化22】



【0089】〔式（20）において、rは2～22の整数である。〕；前記ポリエチレングリコールのモノエーテル類のうち、分子量1,000以下の化合物；前記ポリエチレングリコールのジエーテル類のうち、分子量1,000以下の化合物等を挙げることができる。前記ポリエチレングリコールとしては、rが2～15である化合物が好ましく、特にrが5～10である化合物が好ましい。また、前記ポリエチレングリコールのモノエーテルの具体例としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等

34

のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノトルイルエーテル、ジエチレングリコールモノキシリルエーテル、ジエチレングリコールモノナフチルエーテル等のジエチレングリコールモノアリールエーテル類；ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノフェネチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のトリエチレングリコールモノアルキルエーテル類等を挙げることができる。また、前記ポリエチレングリコールのジエーテルの具体例としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-i-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジトルイルエーテル、ジエチレングリコールジキシリルエーテル、ジエチレングリコールジナフチルエーテル等のジエチレングリコールジアリールエーテル類；ジエチレングリコールジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジフェネチルエーテル等のジエチレングリコールジアアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールジ-i-プロピルエーテル、トリエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のトリエチレングリコールジアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジフェニルエーテル、トリエチレングリコールジトルイルエーテル、トリエチレングリコールジキシリルエーテル、トリエチレングリコールジナフチルエーテル等のトリエチレングリコールジアリールエーテル類；トリエチレングリコールジベンジルエーテル、トリエチレングリコールジフェネチルエーテル等のトリエチレングリコールジアアルキルエーテル類等を挙げることができる。これらのエチレンオキサイド鎖官能性化合物のうち、rが5～10であるポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等が好ましい。本発明において、(C) 酸素官能性化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明における(C) 酸素官能性化合物の使用量は、(A) 重合体10

35

0重量部当たり、通常、2〜30重量部、好ましくは3〜20重量部、さらに好ましくは5〜15重量部である。この場合、(C) 酸素官能性化合物の使用量が2重量部未満では、定在波の低減効果が不十分となり、また30重量部を超えると、レジストとしての現像性、パターン形状が悪化する傾向がある。

【0090】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに、露光により(H) 酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を抑制し、米露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして、解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、露光やベークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その具体例としては、一般式 $R_{R6}R_{R6}R_{R6}N$ (但し、 R_{R6} 、 R_{R6} および R_{R6} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。) で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有する重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0091】含窒素化合物(I)としては、例えばnヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-エトアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0092】含窒素化合物(II)としては、例えばエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパ

(19)

特開平9・222724

36

ン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0093】含窒素化合物(III)としては、例えばポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。上記アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。上記ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0094】上記含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

【0095】本発明において、酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸拡散制御剤の使用量は、(A)重合体100重量部当たり、通常、0.001〜10重量部、好ましくは0.005〜5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や歩留率度が低下するおそれがあり、また10重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0096】アルカリ可溶性樹脂

(20)

特開平9 222724

37

本発明においては、必要に応じて(ハ)重合体以外のアルカリ可溶性樹脂を配合することもできる。このようなアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ水溶液に対して親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御が容易となる結果、現像性をさらに向上させることができる。アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されるものではないが、好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン類、ヒドロキシ α -メチルスチレン類、ビニル安息香酸類、カルボキシメチルスチレン類、カルボキシメトキシスチレン類、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、けい皮酸等の酸性官能基を有する単量体のエチレン性不飽和結合が開裂した繰返し単位を少なくとも1種含有する付加重合系樹脂や、ノボラック樹脂に代表される酸性官能基を含有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、前記酸性官能基を有する単量体のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限りでは、他の繰返し単位を1種以上含有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えばメチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の単量体のエチレン性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂のうち、レジスト被膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特にポリ(ヒドロキシスチレン)類およびポリ(ヒドロキシ α -メチルスチレン)類が好ましい。前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、前記単量体(混合物)を、ラジカル重合、アニオン重合等により、使用される重合開始剤あるいは重合触媒を考慮して、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、沈澱重合等の適宜の重合形態で(共)重合することにより製造することができる。また、前記重縮合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、酸性官能基を有する縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の縮合系繰返し単位を1種以上含有することもできる。このような重縮合系樹脂としては、1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の縮合系繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中あるいは水と親水性溶媒との混合媒質中で、(共)重縮合することにより製造することができる。前記フェノール類としては、例えば o -クレゾール、 p -クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。アルカリ可溶性樹脂のMwは、通常、1,000~100,000、好ましくは1,000~50,000、さらに好ましくは2,000~30,000である。前記アルカリ可溶性樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、(A)重合体100重量部当たり、通常、200重量部以下である。

38

【0097】各種添加剤

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することもできる。上記界面活性剤は、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクタデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートのほか、市販品として、エントップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友メリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子(株)製)、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物の全固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。上記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを(ハ)酸発生剤に伝達することにより、露光による酸の生成量を増加する作用を示すもので、レジストとしての見掛けの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤としては、例えばケトン類、ベンゼン類、アセトフェノン類、ベンゾ

(21)

特開平9-222724

39

フェノン類、ナフタレン類、ピアセチル類、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物の全固形分100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料および/または顔料を配合することにより、露光時の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤として、1-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0098】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば5〜50重量%、好ましくは15〜40重量%となるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルタでろ過することによって、組成物溶液として調製される。上記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸

40

ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル（β-メトキシ酪酸メチル）、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酪酸エチル、エトキシ酪酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酪酸メチル、アセト酪酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。溶剤の使用量は、感放射線性樹脂組成物の全固形分100重量部当たり、通常、20〜300重量部、好ましくは50〜300重量部、さらに好ましくは100〜200重量部である。

【0099】レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された各組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベークを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）が使用される。また、露光量等の露光条件は、組成物の配合組成等に応じて、適宜選定される。本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、組成物の配合組成等により変わるが、通常、30〜200℃、好ましくは40〜150℃である。また、レジストパターンを形成する際に、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像

(22)

特開平9 222724

41

液としては、例えばアルカリ金属水酸化物：アンモニア水；キノ、ジ、あるいはトリアルキルアミン類；キノ、ジ、あるいはトリアルカノールアミン類；複素環式アミン類；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；コリン；1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0100】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、「部」は重量基準である。実施例および比較例におけるMwおよびMn (Mw/Mn) の測定並びに各レジストの評価は、下記要領で行った。

MwおよびMn (Mw/Mn)

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_{XL} 2本、G3000H_{XL} 1本、G4000H_{XL} 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

解像度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.26μmのライン・アンド・スペースパターン（1:1 S）を1対1の線幅に形成する露光量を、0.26Eopとし、0.26Eopで露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を、解像度とした。

定在波の影響

パターン断面を走査型電子顕微鏡により観測して、レジストパターンにおける定在波の影響を評価した。

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0.26μmの1:1 Sのパターン断面の下辺寸法Laと上辺寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡により測定し、0.9<Lb/La<1.1のとき、パターン形状が良好；0.9≧Lb/Laのとき、パターン形状がラウンドトップ；Lb/La≧1.1のとき、パターン形状がT-トップとして評価した。

フォーカス許容性

線幅0.26μmの1:1 Sのパターン断面において、

42

ベストフォーカスから上下に焦点がずれてもベストフォーカスのときと同等のパターン形状を得られる場合の、その焦点のずれ（最大値）を測定して、フォーカス許容性とした。

【0101】 (A) 重合体の合成

合成例1

p-tert-ブトキシスチレン500gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル500gを、2リットルのセバブルフラスコに入れ、アゾビスイソブチロニトリル25gおよびt-ブチルメチルカルブタン2.5gを加えて、75℃で8時間重合した。次いで、得られた重合溶液をヘキサンとメタノールと水の混合溶液で洗浄し、低分子成分を除去した。その後、溶剤をプロピレングリコールに置換し、10重量%硫酸を加え、90℃で6時間反応させて、ポリマー中のt-ブチル基を除去して、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)とし、このポリマー溶液を大量の水に投入して再沈澱させたのち、50℃の真空乾燥器内で晩乾燥して、ポリマー粉末を得た。得られたポリマーの分子量をGPCにより測定したところ、Mw=8,800、Mw/Mn=1.52であった。このポリマーを、重合体(a-1)とする。

【0102】 合成例2

p-tert-ブトキシスチレン500gおよびテトラヒドロフラン500gを、2リットルのセバブルフラスコに入れて、-15℃に冷却し、n-ブチルリチウムを重合開始剤として1時間重合したのち、メタノールを加えて反応停止させた。その後、得られた重合溶液を合成例-1と同様に処理し、ポリマー中のt-ブチル基を除去して、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)としたのち、合成例-1と同様の操作により、ポリマー粉末を得た。得られたポリマーは、Mw=15,500、Mw/Mn=1.08であった。このポリマーを、重合体(a-2)とする。

【0103】 合成例3

p-tert-ブトキシスチレン450g、メチレン30gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル500gを、2リットルのセバブルフラスコに入れ、アゾビスイソブチロニトリル18gを加えて、70℃で8時間重合した。次いで、得られた重合溶液を合成例-1と同様に処理し、ポリマー中のt-ブチル基を除去して、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体としたのち、合成例-1と同様の操作により、ポリマー粉末を得た。得られたポリマーは、Mw=13,500、Mw/Mn=1.44であり、また¹³C-NMR測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合比は、89対11であった。このポリマーを、重合体(a-3)とする。

【0104】 合成例4

重合体(a-1)24gをジオキサン100ミリリットルに溶解したのち、窒素で30分間バブリングを行っ

(23)

特開平9-222724

43

た。この溶液に、エチルビニルエーテル5g、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加して、12時間反応させた。反応後、1重量%アンモニア水を滴下して、ポリマーを沈澱させ、50℃の真空乾燥器内で一晚乾燥した。得られたポリマーは、 $M_w=10,300$ 、 $M_w/M_n=1.55$ であり、また ^{13}C -NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の34モル%が1-エトキシエチル基で置換された構造を有するポリマーであった。このポリマーを、重合体(A-1)とする。

【0105】合成例5~10

表1に示した割合で表1に示した重合体と表1に示したビニルエーテルを用い、合成例-4と同様の方法で反応させて、重合体(A-2)~(A-7)を得た。

【0106】合成例11

合成例1で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン)24gをアセトン96ミリリットルに溶解したのち、プロモ酢酸t-ブチル11.7gおよび炭酸カリウム10gを添加し、攪拌しつつ還流下で8時間反応させた。次いで、反応溶液を酢酸エチルで抽出し、5重量%酢酸水溶液と水で洗浄したのち、減圧下で酢酸エチル等を留去した。その後、反応生成物をアセトンに再溶解させたのち、水中に滴下して、ポリマーを沈澱させ、50℃の真空乾燥器内で一晚乾燥した。得られたポリマーは、 $M_w=11,100$ 、 $M_w/M_n=1.61$ であり、また ^{13}C -NMR測定の結果、フェノール性水酸基の水素原子の28モル%が1-ブトキシカルボニルメチル基で置換された構造を有するポリマーであった。このポリマーを、重合体(A-8)とする。

【0107】

【実施例】

実施例1~10

表2に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルタでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハートにスピンコートしたのち、ホットプレートを用い、90℃で120秒間プレベークを行って、膜厚1.0μmのレジスト被膜を形成した。次いで、KRFエキシマレーザーステッパ(株)ニコン製NSR-2005 EX8A)を使用して露光を行ったのち、ホットプレートを用い、110℃で120秒間露光後ベークを

44

行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、浸漬法により現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を、表3に示す。これに対して、実施例1あるいは実施例4で酸素官能性化合物を省略した場合、定在波の影響が認められ、また実施例5で酸素官能性化合物を省略した場合、定在波の影響がかなり認められた。ここで、各実施例における(B)酸発生剤および(C)酸素官能性化合物、酸拡散制御剤および溶剤は、下記のとおりである。

(B) 酸発生剤

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフレート

B-2: N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシミド

B-3: ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

(C) 酸素官能性化合物

C-1: n-ラウリルアルコール

C-2: トリメチロールプロパン

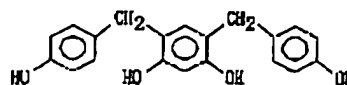
C-3: ポリエチレングリコール(平均分子量400)

C-4: トリエチレングリコールモノn-ブチルエーテル

C-5: 下記式で表されるフェノール官能性化合物

【0108】

【化23】



30 【0109】酸拡散制御剤

イ: ニコチン酸アミド

ロ: トリオクチルアミン

溶剤

E1: 乳酸エチル

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MMP: 3-メトキシプロピオン酸メチル

:

【0110】

【表1】

(24)

特開平9 222724

45

46

表 1

合成例	原料重合体 (g)	ビニルエーテル化合物 (g)	共重合体	フェノール性水酸基の置換率 (モル%)	Mw ($\times 10^4$)	Mw/Mn
5	a-1 (24)	1-ブチルビニルエーテル (6)	A-2	27	11.0	1.62
6	a-1 (24)	シクロヘキシルビニルエーテル (10)	A-3	30	12.0	1.49
7	a-2 (24)	エチルビニルエーテル (6)	A-4	39	19.0	1.10
8	a-3 (24)	エチルビニルエーテル (5)	A-5	32	16.3	1.48
9	a-3 (24)	1-ブチルビニルエーテル (6)	A-6	28	16.9	1.44
10	a-1 (24)	イソプロペニルエーテル (6)	A-7	34	11.0	1.58

【0111】

【表2】

表 2

	重合体 (部)	酸発生剤 (部)	酸系官能性化合物 (部)	酸塩基調整剤 (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	B-1 (3)	C-1 (5)	イ (1.0)	PGMEA (400)
実施例2	A-2 (100)	B-2 (5)	C-3 (5)	イ (1.0)	PGMEA (400)
実施例3	A-3 (100)	B-1 (3)	C-1 (10)	イ (0.3)	PGMEA (400)
実施例4	A-4 (100)	B-3 (5)	C-2 (5)	ロ (0.2)	MP (400)
実施例5	A-5 (100)	B-3 (8)	C-3 (5)	ロ (0.3)	MP (400)
実施例6	A-6 (100)	B-1 (2)	C-4 (10)	ロ (0.1)	MP (400)
実施例7	A-7 (100)	B-1 (2)	C-4 (5)	イ (0.1)	BL (400)
実施例8	A-8 (100)	D-2 (5)	C-5 (15)	イ (0.5)	BL (400)
実施例9	A-1 (100)	D-2 (5)	C-5 (10)	イ (0.5)	PGMEA (400)
実施例10	A-8 (100)	B-3 (8)	C-2 (5)	ロ (0.2)	BL (400)

【0112】

【表3】

表 3

	解像度 (μm)	定在波の影響	パターン形状	フォーカス許容性 (μm)
実施例1	0.20	なし	良好	1.6
実施例2	0.22	なし	良好	1.4
実施例3	0.22	なし	良好	1.4
実施例4	0.22	なし	良好	1.6
実施例5	0.22	なし	良好	1.6
実施例6	0.22	なし	良好	1.4
実施例7	0.22	なし	良好	1.6
実施例8	0.22	なし	良好	1.6
実施例9	0.20	なし	良好	1.4
実施例10	0.22	なし	良好	1.4

【0113】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、定在波の影響が少なく、フォーカス許容性に優れ、かつ感度、解像度、パターン形状、プロセス許容性等を含めた特性バランスが極めて優れており、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

40

(25)

特開平9-222724

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地三丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内